Beiträge

zur Kenntnis der

Combinationsprodukte des Acetondicarbonsäureesters mit Isodiazoverbindungen

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt

von

Wilhelm Höpfner
aus Altona.

Tübingen 1901
Verlag von Franz Pietzcker.

Von der Fakultät angenommen am 14. November 1900.

Buchdruckerei G. Schnürlen in Tübingen.

Seiner lieben Mutter

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547016_0052

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Bülow, der mich zu dieser Arbeit veranlasst und bei Ausführung derselben mir mit Rat und That zur Seite stand, spreche ich hiermit meinen herzlichsten und aufrichtigsten Dank aus.

In ihrer ersten Untersuchung über die Einwirkung von Diazobenzol auf Acetondicarbonsäure kamen v. Pechmann und Jenisch[1]) zu dem Schluss, dass das Reaktionsendprodukt beider Substanzen als ein Disbenzol-azoaceton von der Formel: $C_6H_5 - N = N . CH_2 . CO . CH_2 . N = N . C_6H_5$ aufzufassen sei, weil der Körper beim Kochen mit Essigsäureanhydrid keine Acetylverbindung gegeben hatte. Diese Thatsache wurde als beweiskräftiger Grund gegen die Hydrazonformel angenommen.

Als Bestätigung dieser Folgerung konnte die Mitteilung Bambergers[2]) gelten, dass er aus Diazobenzol und Acetessigsäure bezw. Aceton einen empirisch gleich zusammengesetzten, indessen physikalisch und chemisch verschiedenen Körper erhalten habe, welcher das wirkliche Hydrazon des Mesoxalaldehyds: $C_6H_5 . NH . N = CH . CO . CH = N . NH . C_6H_5$ sein sollte.

Da sich die letztgenannte Verbindung indessen als Formazylmethylketon:[3])

$$\begin{matrix} C_6H_5 . N = N \\ \qquad\qquad\quad \diagdown C . CO . CH_3 \\ C_6H_5 . NH . N \diagup\!\!\diagup \end{matrix}$$

erwies, überdies die Alkalilöslichkeit des Disbenzolazoacetons mit der Azoformel nur dann im Einklang zu bringen war, wenn man mit Victor Meyer[4]) die Hypothese macht,

---

1) Ber. 24, 3255.
2) Ber. 24, 3260.
3) Ber. 25, 3210. 3, 539.
4) Ber. 21, 11.

dass die Benzolazogruppe acidificierende Eigenschaften besitzt, so wurde die Untersuchung der genannten Verbindung von v. Pechmann und Vanino [1]) aufs Neue aufgenommen.

Es gelang diesmal, aus ihr unter Anwendung von Essigsäureanhydrid und Chlorzink, eine genügende Menge einer Diacetylverbindung herzustellen, deren Konstitution folgendem Formelbild entspricht:

$$C_6H_5 . N(CO . CH_3) - N = CH . CO - CH = N - N(CH_3 . CO) . C_6H_5$$

da sie bei der Spaltung Acetanilid liefert.[2])

Aus diesem Grunde musste dem seitherigen Disbenzolazoaceton die Hydrazonformel:

$$C_6H_5 NH . N = CH . CO . CH = N—NH . C_6H_5$$

zuerteilt werden.

Es entsteht also durch Einwirkung von Diazobenzol unter den von v. Pechmann angegebenen Bedingungen das symmetrische Dihydrazon des Mesoxalaldehyds.

Wenn man nun bedenkt, dass die Bildung dieses Dihydrazons aus der Acetondicarbonsäure unter Abspaltung von zwei Molekülen Kohlendioxyd vor sich geht, so kann man annehmen, dass das primär entstehende Combinationsprodukt der Formel

$$COOH . CH(C_6H_5N = N) . CO - CH(N = N . C_6H_5) — COOH$$

unter den obwaltenden Umständen in sekundärer Reaktion, wie beim Anilinazodiacetbernsteinsäureester, im Sinne folgender Gleichung gespalten wird.[3])

---

1) Ber. 25, 3190.

2) Auffallend ist die Erscheinung, dass sich die Diacetylverbindung auch durch Kochen ihrer alkoholischen etc. Lösungen zersetzt.

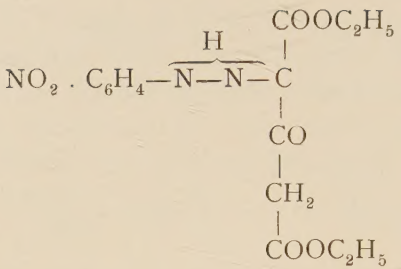
3) Bülow und Schlesinger Ber. 32, 2833.

$$\begin{array}{l} COOH-CH.CO.CH.COOH \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\quad | \qquad\qquad +2H_2O = \\ C_6H_5N=N \qquad N=.NC_6H_5 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \qquad CH.CO-CH \qquad\qquad +2CO_2+2H_2O \\ \qquad\quad || \qquad\quad || \\ C_6H_5.NH.N \qquad N.NH.C_6H_5 \end{array}$$

Weil nun erfahrungsgemäss die den aliphatischen Ketosäuren entsprechenden Kuppelungsprodukte der Keto-Ester beständigere und meist gut isolierbare Verbindungen sind, so wurden die aus einem Molekül Acetondicarbonsäureester und einem Molekül der normalen und der Isodiazoverbindungen des p-Nitranilins sich bildenden Combinationsprodukte untersucht und dessen Spaltungen und Condensationen genauer studiert.

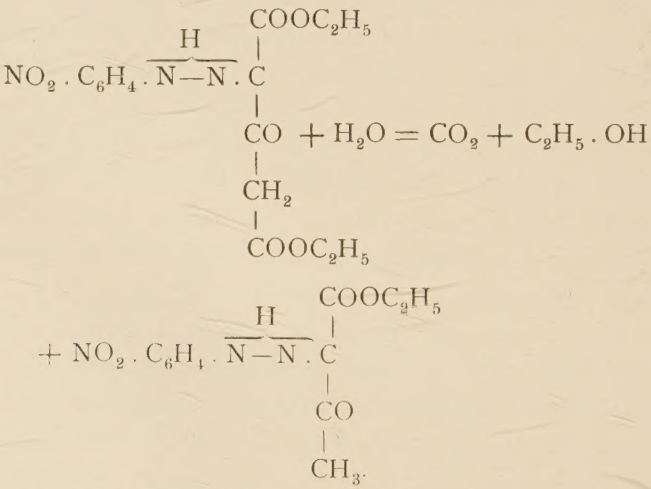
Zunächst hat sich herausgestellt, dass bei der Einwirkung einer normalen Diazoverbindung auf die essigsaure, oder einer Isodiazoverbindung auf die neutrale oder sodaalkalische Lösung des Acetondicarbonsäureesters die Kombination ohne molekulare Spaltung vor sich geht, dass sich ziemlich glatt ein Molekül mit einem Molekül kuppelt, und dass die Endprodukte dann, wie allerdings auch kaum anders zu erwarten war, in beiden Fällen die gleichen sind. Resultate, die natürlich von den oben erwähnten ähnlichen Beobachtungen v. Pechmann's mit der Acetondicarbonsäure abweichen müssen, weil diese mit der freien Acetondicarbonsäure, die hier beschriebenen dagegen mit dem Ester ausgeführt wurden. In seinen Reaktionen fungiert das Kombinationsprodukt zum Teil als Hydrazon, zum Teil als Azokörper, weshalb ihm die Formel:



zuerkannt werden soll, um die Labilität des einen Wasserstoffatoms anzudeuten.

Kocht man den p-Nitranilinazoacetondicarbonsäureester längere Zeit mit Wasser am Rückflusskühler, so spaltet sich eine Carbaethoxylgruppe ab, und zwar diejenige, welche am entferntesten von dem Stickstoff steht, da das Endresultat des Vorganges der bekannte p-Nitranilin-azoacetessigester bezw. die ihm entsprechende Säure ist.[1])

Der Vorgang ist demgemäss folgendermassen zu formulieren:



Wendet man hingegen als Verseifungsmittel Salzsäure an, so findet eine zum Teil weitergehende Spaltung statt.

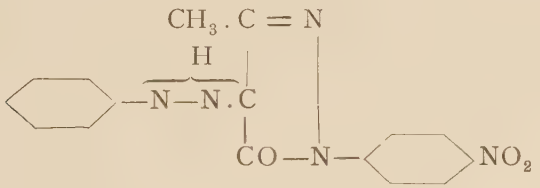
1) Bülow Ber. 31, 3122.

Die primär entstehende p-Nitranilinazoacetessigsäure giebt Essigsäure ab. Als Zwischenprodukt muss das p-Nitrophenylhydrazon der Glyoxylsäure entstehen, welches durch weitere Spaltung p-Nitrophenylhydrazin liefert, das nun endlich mit noch unzersetztem Ausgangsmaterial sich zu 1-p-Nitrophenyl-3-methyl-4-[inact-b-p-Nitranilinazo]-5-pyrazolon [1]) condensiert.

Derselbe Körper wurde bereits früher entweder durch Dinitrieren von 1-Phenyl-3-methyl-4-[inact b-p-Nitranilinazo]-5-pyrazolon gewonnen; oder indem man 1 Phenyl-3-methyl-4-[inact b-p-Nitranilinazo]-5-pyrazolon bei einer Temperatur von 55° mit Salpetersäure behandelt.

Um ganz sicher zu gehen, ist der obige Dinitrokörper auf zwei anderen neuen Wegen hergestellt worden.

1) Dadurch, dass [b-Anilinazo] acetessigester mit Nitrophenylhydrazin zu 1-Nitrophenyl-3-Methyl-4-[b-Anilinazo]-5-pyrazolon von folgender Konstitution



gekuppelt wurde.

Diese Verbindung unterscheidet sich von der Stellungsisomeren, in welcher die Nitrogruppe in para Stellung zur Azogruppe steht, durch einen um 60° höher liegenden Schmelzpunkt; und höchst auffallend durch seine viel grössere Schwerlöslichkeit in den bekannten organischen Lösungsmitteln.

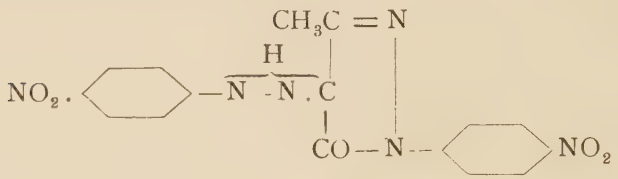
Da man nun durch Behandlung dieser Verbindung mit Salpetersäure zu genau dem gleichen Körper gelangt wie man ihn beim Nitrieren von

1) Ber. 31. 3122

1-Phenyl-3methyl-4-[p-Nitranilinazo]-5pyrazolon erhält, so ist schon durch diese Art der Darstellung seine Konstitutionsformel sicher gestellt, da in jenem wie in diesem die Stellung der schon vorhandenen Nitrogruppe unzweifelhaft feststeht.

2) Wurde das Dinitroprodukt auch noch rein synthetisch auf dem Wege hergestellt, dass man [p-Nitranilinazo] acetessigester mit p-Nitrophenylhydrazin condensiert.

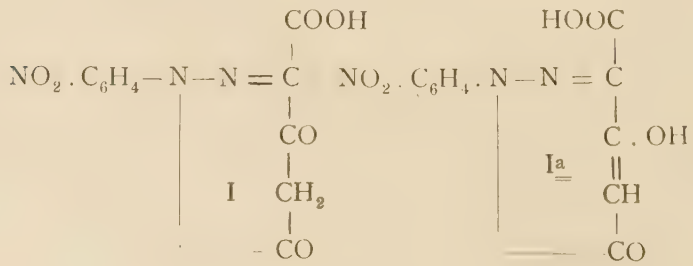
Es kann demnach kein Zweifel sein, dass die früher von Bülow aufgestellte Konstitutionsformel:

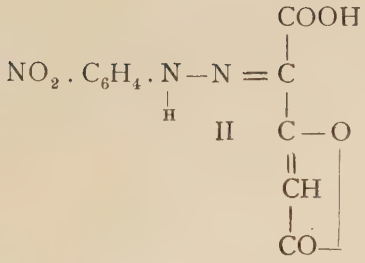


richtig ist.

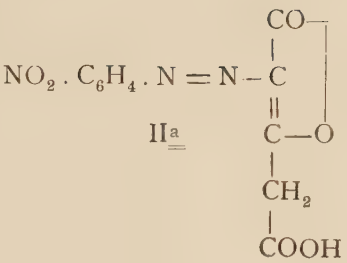
Spaltet man endlich drittens [p-Nitranilinazo] acetondicarbonsäureester mit Alkalien und fällt dann mit Mineralsäuren, so resultiert nach dem Umkrystallisieren des Niederschlages ein farbloser bei 251° schmelzender Körper, welcher, wie die Analysen mit Sicherheit ergeben, so entstanden sein muss, dass aus der durch vollständige Verseifung des genannten Esters gebildeten Dicarbonsäure noch ein Molekül Wasser ausgetreten ist.

Dieser Thatsache würden die folgenden möglichen Formelbilder entsprechen:

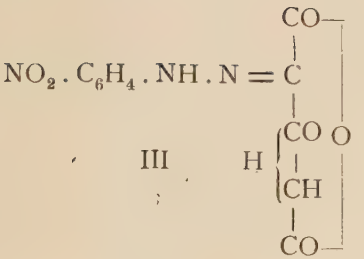




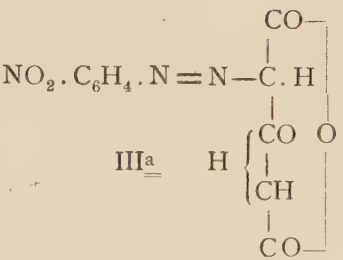
II



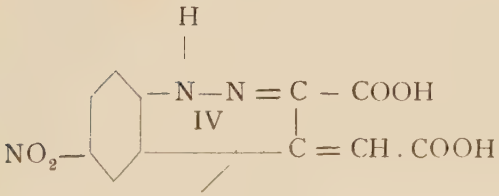
IIa



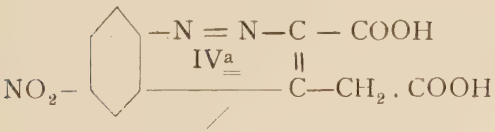
III



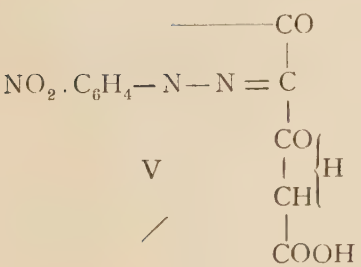
IIIa



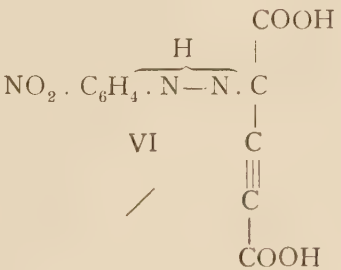
IV



IVa



V



VI

Ohne weiteres zu verwerfen sind die Figuren II, II$^{a}_{=}$, III und III$^{a}_{=}$ sowie VI, da die ihnen entsprechenden Verbindungen als Azoderivate, bezw. Nitrohydrazone an sich, zum mindesten aber in alkalischer Lösung gefärbt sein müssten,[1]) während die Säure wie hervorgehoben, farblos ist.

Ebensowenig kommen in Betracht IV und V, da so zusammengesetzte Verbindungen stark verdünnte Permanganatlösung in sodaalkalischer Lösung augenblicklich entfärben müssten.

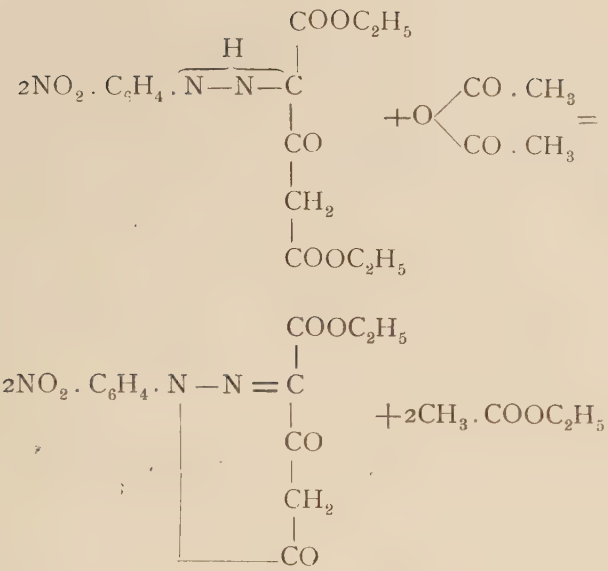
Es bleiben also übrig die Formeln IV$^{a}_{=}$, I und I$^{a}_{=}$, von denen I, da das Produkt keine Eisenreaktion zeigt und Methylieren der Verbindung nicht gelungen ist, die wahrscheinlichere sein dürfte, wenn schon das Ausbleiben der Hydrazonbildung auch gegen sie ein nicht zu unterdrückendes Bedenken erregt.

Da die Formel indessen durch eine Reihe anderer Reaktionen gestützt wird, so ist die bei 251° schmelzende Säure also als 1 [Nitrobenzol] 4 . 6 . diketotetrahydroorthodiazin 3 . carbonsäure anzusehen.

Durch Behandeln mit Ammoniak entsteht aus ihr das Ammoniumsalz, aus dem man durch doppelte Umsetzung, der Monosäure entsprechende Metall-Salze gewinnt.

Bei der Esterifikation geht die Verbindung in ein Monoäthylat über, welches auch direkt neben einem noch nicht genau untersuchten zweiten Körper, durch Kochen des [p-Nitranilinazo] acetondicarbonsäureesters mit Essigsäureanhydrid gewonnen werden kann, ein Vorgang, der im Sinne folgender Gleichung zu interpretieren ist:

1) Nöltings Vortrag über einige neue Farbstoffe. Zeitschr. f. angew. Chemie 1900, pag. 680,

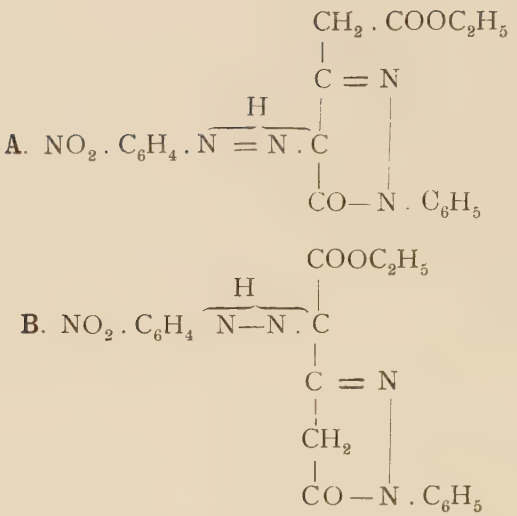


Kocht man die Diazincarbonsäure mit Barytwasser, so wird unter Wasseraufnahme der Ring gesprengt, indem sich schnell das nun hellgelb gefärbte, sehr schwer lösliche Baryumsalz in langen Nadeln ausscheidet.

Ganz ähnlich, nur in seinen Nebenerscheinungen charakteristischer, ist die Einwirkung von Kali.

Arbeitet man in alkoholischer Lösung, so scheidet sich das rein gelb gefärbte Dikaliumsalz aus; lässt man dagegen die Diazincarbonsäure mit stark verdünntem wässerigem Alkali in der Kälte stehen, so nimmt die zunächst farblose Lösung langsam eine blaurote Farbe an.

Condensiert man den [p-Nitranilinazo] acetondicarbonsäureester mit Hydrazinen oder Hydroxylamin, so sind theoretisch zwei verschiedene stellungsisomere Pyrazolone bezw. Isoxazolone möglich und zwar beispielsweise mit Phenylhydrazin die Verbindungen:



Das Experiment bestätigte diese Forderung, da sich thatsächlich zwei verschiedene Pyrazolone erhalten lassen, von denen das eine gelb, das andere orangerot gefärbt ist.

Allen Erfahrungen gemäss lassen schon diese Färbungen ohne weiteres einen Schluss auf die Konstitution zu; dem orangeroten Körper, dessen Azorest direkt mit dem Pyrazolonkern in Verbindung steht, muss die Konstitutionsformel A zukommen, da die ganze Reihe der bekannt gewordenen Azopyrazole diese Färbung besitzt; während dem gelben Körper, dessen —N=N an dem aliphatischen Teil des Acetondicarbonsäureesters gebunden ist, die Formel B zuzuschreiben ist, da allen rein aliphatischen Diazokuppelungsprodukten die gelbe Farbe zukommt. Diesem indirekten Beweis liess sich indessen ein direkter zugesellen, da es gelang, durch Verseifen des roten Produktes eine Monocarbonsäure herzustellen, aus dem man durch Kohlensäureabspaltung zu dem bekannten bei 199° schmelzenden 1-Phenyl-3-methyl-4-[p-Nitranilinazo]-5-pyrazolon [1]) gelangte.

1) Bülow Ber. 31, 3128.

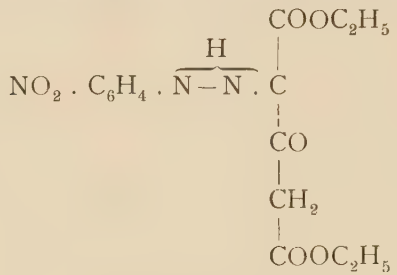
Damit war dann auch ohne weiteres die Konstitution des gelben Pyrazolons bewiesen.

Was die entsprechenden Isoxazolone und Semicarbazon-condensationsprodukte u. a. m. anbetrifft, so verweise ich um nicht zu wiederholen auf den experimentellen Teil der Arbeit.

Die genaueren Bedingungen, unter denen die neu gefundenen und untersuchten Substanzen dargestellt wurden, ihre Eigenschaften und ihr Verhalten mögen jetzt im folgenden angegeben werden.

Experimenteller Teil.

[p-Nitranilinazo]acetondicarbonsäureester.



22,0 gr Acetondicarbonsäureester (dargestellt nach der Vorschrift von v. Pechmann, Annalen 261 S. 159) wurden in 300,0 Alkohol 96% gelöst, und die Lösung mit 40 ccm 10% Na_2CO_3 alkalisch gemacht, dann unter fortwährendem Umrühren 82,00 gr 25% p-Nitroisodiazobenzolnatrium (Nitrosaminroth, p-Nitrophenylnitrosaminnatrium), welches in 300 ccm Wasser gelöst war, hinzugefügt.

Die Temperatur der Mischung betrug 20°. Die bräunliche Lösung liess bereits nach 5 Minuten die Ausscheidung von feinen gelben Nadeln erkennen.

Sowie die Flüssigkeit dunkelbraun geworden war, wurden sie abfiltriert.

Aus der Mutterlauge schieden sich nach längerem Stehen abermals haarfeine Krystallmassen von rotbrauner Farbe aus.

Ausbeute an erster Krystallisation 12,00 gr. An zweiter 6,00 gr. Da die Reinigung der zweiten Abscheidung sich

nur unter grossen Verlusten bewerkstelligen liess, so wurde ihre alkoholische Lösung wie weiter unten angegeben, auf die zwei stellungsisomeren Pyrazolone verarbeitet.

Dasselbe Kombinationsprodukt erhält man, wenn man die beiden mit einander reagierenden Flüssigkeiten anstatt mit kohlensaurem Alkali mit wenig Ätzalkali versetzt; eine Versuchsbedingung, die für die p-Nitroisodiazoverbindung die Möglichkeit der Umlagerung in die normale vollkommen ausschliesst.

Handelt es sich nicht um den strikten Beweis der Reaktionsfähigkeit der Isodiazoverbindungen mit dem Acetondicarbonsäureester, sondern nur um schnelle Darstellung des [p-Nitranilinazo]acetondicarbonsäureesters, und gute Ausbeuten, so leitet man nach dem Abfiltrieren der ersten krystallinischen Ausscheidung in die orangefarbene Lösung einen Überschuss von Kohlensäure ein.

Setzt man endlich die Nitrosaminrotlösung durch Zusatz von Salzsäure in die Diazoniumchloridlösung um, und fügt sie, nachdem man von einer stets vorhandenen geringen Menge Diazoamidoverbindung des p-Nitranilins abfiltriert hat, zu der mit Natriumacetat versetzten alkoholischen Lösung, so erhält man dasselbe Kuppelungsprodukt.

Lässt man das Filtrat von der ersten Darstellungsmethode in sodaalkalischer Lösung über Nacht stehen, so fällt ein rotbrauner Körper aus.

Derselbe wurde mit viel Wasser gekocht, es entstand eine rotbraune Lösung, und zurück blieb ein bläulich-schwarzes Pulver, welches mit Natronlauge rein blaue Farbe gab und wahrscheinlich ein Disazokörper ist.

Das rotbraune Filtrat wurde eingedampft. Es hinterblieb ein gelblich weisses Pulver, welches aus zwei Körpern bestand, von denen der in Alkohol leichtlösliche bei 230° schmolz, der schwer lösliche bei 240°.

Um die beiden Körper zu trennen, wurde Alles in Natriumcarbonat aufgelöst. Versetzt man nun zuerst mit Essigsäure, so fällt ein gelber Körper aus.

Der aus Eisessig umkrystallisiert als die von Bülow in den Ber. 31, 3126 beschriebenen [p-Nitranilinazo]-acetessigsäure erkannt wurde. Zur Kontrolle wurde die Säure analysiert.

Für die Formel: $C_{10}H_9N_3O_5$

berechnet:	gefunden:
C 47,81	47,67
H 3,59	3,61

Versetzt man das Filtrat mit Salzsäure, so scheidet sich ein gelblich weisser Körper vom Schmelzpunkt 247—48° ab. Einmal aus Wasser umkrystallisiert schmilzt er bei 250°.

Derselbe Körper wurde später als Spaltungsprodukt erhalten, wenn man das Ausgangsmaterial mit Natronlauge verseifte und mit Salzsäure versetzte. Eine Verbrennung ergab die Zahlen:

C = 47,65 H = 2,52.

Die genauen Eigenschaften der Verbindung werden weiter hinten beschrieben.

[p-Nitranilinazo] acetondicarbonsäureester schmilzt bei 110°.

Man krystallisiert ihn am besten aus siedendem 80% Alkohol um, aus dem er beim Erkalten in langen, derben, gezähnten, gelben Krystallen anschiesst.

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, Benzol, Ligroin, wenig löslich in Wasser.

I. 0,1530 gr Substanz ergaben 0,2827 gr CO_2 und 0,0634 gr H_2O.

II. 0,1256 gr Substanz ergaben 0,2350 gr CO_2 und 0,0548 gr H_2O.

I. 0,1155 gr Substanz ergaben bei 21° und 738 mm Druck — 13 ccm N.

II 0,0998 gr Substanz ergaben bei 17° und 740 mm Druck 10,5 ccm Stickstoff.

III. 0,1042 gr Substanz ergaben bei 19° und 739 mm Druck 11,1 ccm Stickstoff.

IV. 0,0989 gr Substanz ergaben bei 18,4° 739 mm Druck 10,5 ccm Stickstoff.

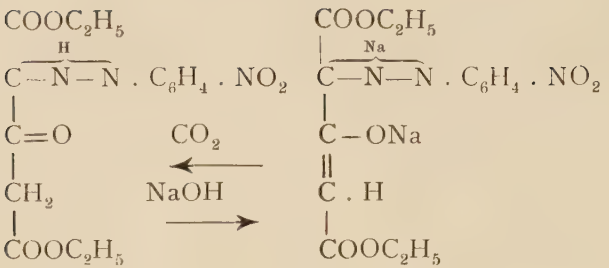
Für die Formel: $C_{15}H_{17}N_3O_7$

berechnet:	gefunden:			
C 51,25	I 51,19	II 51,03	III	IV
H 4,74	4,60	4,84		
N 11,96	12,10	11,91	11,95	11,93

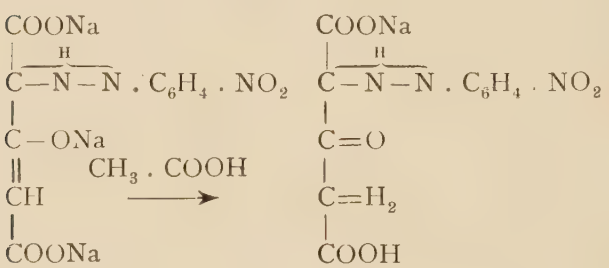
Der obige Körper ist leicht löslich in Natriumcarbonatlösung und in höchst verdünnter eiskalter Natronlauge und zwar in letzterer mit dunkelroter Farbe.

Durch sofortiges Einleiten von Kohlensäure fällt aus dieser Lösung der unveränderte Ester wieder aus. Lässt man seine etwas konzentriertere ätzalkalische Lösung 12 Stunden in der Kälte stehen (bei 15°), so tritt Verseifung ein, es entsteht ein Dinatriumsalz der Azosäure, wobei gleichzeitig die dunkelrote Farbe in weinrot übergeht. Versetzt man die weinrote Lösung mit Essigsäure, so fällt ein Teil als gelblich weisser Niederschlag aus, der sich als das Mononatriumsalz der Azosäure erwies. Versetzt man das Filtrat mit Salzsäure, so erhält man die schon oben genannte zweibasische Säure vom Schmelzpunkt 250° in mikrokrystallinischen Nädelchen.

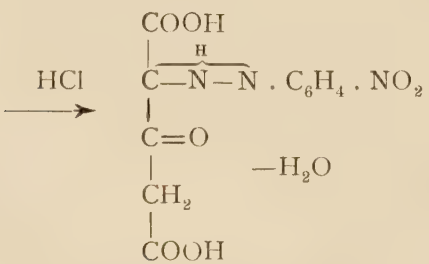
Diese Farbenerscheinungen lassen sich am besten so formulieren:



gelblich nicht gelöst — dunkelkirschrot, löslich



weinrote Lösung — gelblicher Niederschlag.



weisser Niederschlag.

Verseifung des [p-Nitranilin-azo] acetondicarbonsäureesters mit Wasser.

3,0 [p-Nitranilin-azo] acetondicarbonsäureester wurden mit 100 ccm Wasser am Rückflusskühler gekocht. Die Flüssigkeit nahm eine gelbe Farbe an, während sich zugleich das Pulver in eine gelblichbraune ölartige Masse verwandelte. Es musste

drei Tage lang erhitzt werden, da erst dann die Masse während des Kochens erstarrte. War eine vollständige Erstarrung der ölartigen Masse eingetreten, so konnte man sicher annehmen, dass alles Ausgangsmaterial gespalten war.

Mehrfach aus Methylalkohol umkrystallisiert, blieb der Schmelzpunkt schliesslich konstant bei 127°.

I. 0,0989 gr Substanz gaben 0,1870 CO_2 und 0,0420 H_2O.

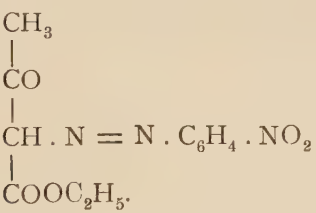
I. 0,1500 gr Substanz ergaben bei 6° und 726 mm Druck 19,8 ccm Stickstoff.

II. 0,1658 gr Substanz ergaben bei 12° und 728 mm Druck 22,4 ccm Stickstoff.

Für die Formel: $C_{12}H_{13}N_3O_5$

berechnet:	gefunden:	
C 51,61	I. 51,56 II	
H 4,66	4.75	
N 15,05	15,35	15,35

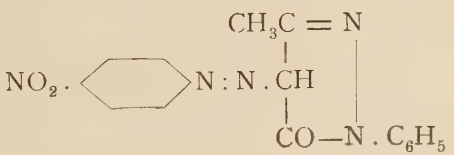
Darnach konnte der Körper folgende Formel haben:



musste also identisch sein mit dem von Bülow aus Acetessigester und Nitrosaminrot entstehenden Kombinationsprodukt.

Um die vorstehende Verbindung als solche zu charakterisieren, wurden folgende Kondensationsprodukte dargestellt.

1-Phenyl-3-methyl-4 [p-Nitranilin-azo]-5-pyrazolon.



3,0 gr [p Nitranilin-azo] acetessigester wurden in Alkohol gelöst, mit Eisessig versetzt, und die berechnete Menge Phenylhydrazin, in Eisessig gelöst, hinzugefügt. Die Flüssigkeit wurde schnell orangerot und nach kurzer Zeit krystallisiert das genannte Pyrazolon in derben roten Nadeln vom Schmelzpunkt 199,5 aus.

Schwer löslich in Alkohol, Äther, leicht in Eisessig, Benzol, Chloroform.

Für die Formel: $C_{16}H_{13}N_5O_3$

berechnet:	gefunden:	
C 59,44	I 59,58 II	59,44
H 4,02	3,86	4,35
N 21,65	21,99	

p-Nitranilin-azo-acetessigsäureamid.

Löst man einen Teil [p-Nitranilin-azo] acetessigester in möglichst wenig siedendem Alkohol und fügt die zwanzigfache Menge konzentrierter wässriger Ammoniakflüssigkeit hinzu, so scheidet sich nach längerem Stehen das Säureamid in gelben haarfeinen Nädelchen ab.

Aus Eisessig umkrystallisiert. Schmelzpunkt 225 – 26°.

Konzentrierte Schwefelsäure löst das Säureamid reingelb, Bichromatzusatz ändert die Farbe nur unwesentlich nach zeisiggrün hin.

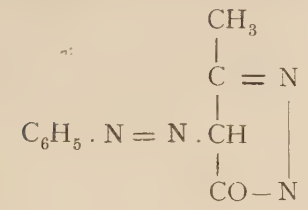
Für die Formel: $C_{10}H_{10}N_4O_4$

berechnet:	gefunden:
C 48,0	47,82
H 4,0	4,07

Durch die Darstellung dieser beiden letzten Körper, welche in jeder Hinsicht mit den von Bülow dargestellten übereinstimmten, war die Identität der durch Verseifen mit Wasser aus dem p-Nitranilin-azo-acetondicarbonsäureester er-

haltenen Verbindung mit dem Bülowschen p-Nitranilin-azo-acetessigester sicher gestellt.

1-Nitrophenyl-3-methyl-4-[Anilin-azo]-5-pyrazolon.



Um zu sehen, welchen Einfluss die Nitrogruppe auf die Eigenschaften des Körpers ausübt, wurde die stellungsisomere Verbindung des bei 199,5 schmelzenden Pyrazolons dargestellt, in welchem also die NO_2 Gruppe nicht an dem mit dem Methin, sondern an dem mit dem ersten N-Atom des Pyrazolonringes zusammenhängenden Benzolrest verbunden ist.

Sie wurde erhalten durch Kondensation von 1 Mol [Anilin-azo] acetessigester mit 1 Mol Nitrophenylhydrazin in eisessigsaurer Lösung.

Auf Zusatz von Wasser krystallisierte der Körper in gelben Krystallen aus. Aus Eisessig umkrystallisiert Schmelzpunkt 249°.

I. 0,1029 gr Substanz ergaben 0,2226 CO_2 und 0,0368 H_2O.
II. 0,1028 gr Substanz ergaben 0,2238 CO_2 und 0,0370 H_2O.

Für die Formel: $C_{16}H_{13}N_5O_3$

berechnet:	gefunden;	
C 59,44	I 58,99	II 59,3
H 4,02	3,97	4,00

Verseifung des [p-Nitranilin-azo] acetondicarbonsäure-esters mit Salzsäure.

5,0 Ausgangsmaterial wurden mit 100 ccm 10% Salzsäure mehrere Tage lang am Rückflusskühler gekocht. Es

schied sich anfangs eine braune ölartige Masse ab, welche sich später als gelbes Pulver zu Boden setzte. Dasselbe bestand zum Teil aus [p-Nitranilin-azo] acetessigsäure, zum Teil aus Pyrazolon.

Man lässt absaugen und kocht den Rückstand zunächst mit 80% Alkohol aus. In Lösung gehen ganz geringe Mengen des unveränderten Esters, den man leicht nach dem Ausfällen mit Wasser an der Orangefarbe seiner ätzalkalischen Lösung erkennt.

Der mit Alkohol gewaschene Rückstand wird mit der zehnfachen Menge Eisessig einige Zeit am Rückflusskühler gekocht. Es geht [p-Nitranilin-azo] acetessigsäure in Lösung, während das 1-p-Nitrophenyl-3-methyl-4-[p-Nitranilin-azo]-5-pyrazolon darin fast unlöslich ist. Man filtriert heiss ab, wäscht mit siedendem Eisessig, dann mit Alkohol nach und trocknet bei 100°.

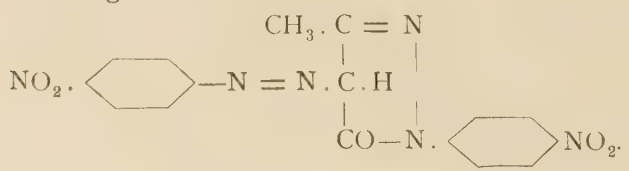
Der Dinitrokörper ist in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, mit Ausnahme von Nitrobenzol, aus dem er am besten umkrystallisiert wird. Schmelzpunkt 296°. Er verpufft beim schnellen Erhitzen auf dem Platinblech; von konzentrierter Schwefelsäure wird er mit gelber Farbe gelöst.

0,0935 gr Substanz ergaben bei 17° und 740 mm Druck 19 ccm Stickstoff.

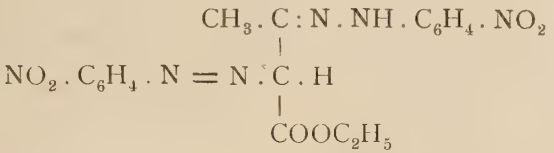
Für die Formel: $C_{16}H_{12}N_6O_5$

berechnet:	gefunden:
22,86	22,96.

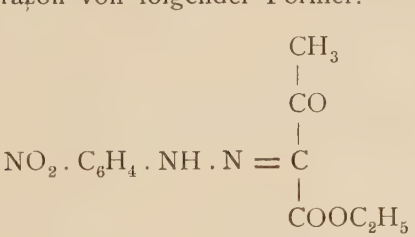
Nach den Eigenschaften und der Verbrennung war es der schon von Bülow dargestellte Körper von folgender Zusammensetzung:



d. h. 1-p-Nitrophenyl-3-methyl-4-[p-Nitranilin-azo]-5-pyrazolon. Da er aber nur entstanden sein kann durch Kondensation von Nitrophenylhydrazin mit [p-Nitranilin-azo] acetessigester, unter Bildung des Zwischenproduktes



so folgt, dass der [p-Nitranilin-azo] acetondicarbonsäureester durch Kochen mit Salzsäure erst unter Abspaltung von CO_2 und C_2H_5-OH in den [p-Nitranilinazo] acetessigester übergeht, und dieser dann weiter in das Acetylglyoxylsäureester p-Nitrophenylhydrazon von folgender Formel:



übergehen muss. Dasselbe spaltet dann unter weiterer Zerlegung des Moleküls p-Nitrophenylhydrazin ab, welches sich mit noch unverändertem [p-Nitranilin-azo] acetessigester bezw. mit [p-Nitranilin-azo] acetessigsäure unter Alkohol resp. Wasser-Austritt zu den oben genannten Pyrazolon vereinigt. Da dieses aber wiederum gegen Kochen mit verdünnter Säure äusserst beständig ist, so kommt ihm die Azoformel zu, denn ein Hydrazon müsste unter solchen Bedingungen in seine Komponenten gespalten werden.

Um ganz sicher die Konstitution des letzteren Körpers zu beweisen, wurde er wie bereits in der Einleitung angegeben worden ist, auch noch auf jenem synthetischen Wege gewonnen.

Die so dargestellte Verbindung stimmt in allen ihren Eigenschaften mit obigem Produkt überein.

Zur Kontrolle wurden noch folgende Verbrennungen gemacht:

I. 0,1011 gr Substanz ergaben 0,1940 CO_2 und 0,035 H_3O.

I. 0,1008 gr Substanz ergaben bei 22° und 739 mm Druck 21,3 ccm Stickstoff.

II. 0,2280 gr Substanz ergaben bei 22,8° und 737 mm Druck 47 ccm Stickstoff.

Für die Formel: $C_{16}H_{12}N_6O_5$

berechnet:	gefunden:		
C 52,02	I 52,32	II	
H 3,40	3,74		
N 22,86	23,05		22,85

Verseifung des [p-Nitranilin-azo] acetondicarbonsäureesters mit Aetzalkalien.

10,0 gr [p-Nitranilin-azo] acetondicarbonsäureester wurden in 100 ccm 96 % Alkohol gelöst, dann 40 ccm einer 10 % Kalilauge hinzugefügt, die gelbe Lösung wurde sofort dunkelkirschrot.

Nach zwei Stunden war die ganze Flüssigkeit zu einem festen Krystallbrei erstarrt. Derselbe wurde einen Tag stehen gelassen, dann abgesaugt und der Rückstand mit Alkohol nachgewaschen.

Man erhielt so eine aus schönen gelben Nadeln bestehende Masse. Dieselbe wurde in Wasser gelöst, worin sie sehr leicht löslich war, und mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Es fiel sofort ein rein weisser Körper aus, welcher abgesaugt und aus heissem Wasser umkrystallisiert den Schmelzpunkt 251° hatte.

Derselbe ist löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig, Natrium-

carbonatlösung, höchst verdünnter kalter Natronlauge. Unlöslich in Benzol, Ligroin, Äther, Aceton.

In konzentrierter Schwefelsäure farblos löslich, auf Zusatz von Kaliumbichromat keine Veränderung, auch nicht durch Eisenchlorid. Die wässerige Lösung giebt mit $FeCl_3$ braunrote Färbung, besonders beim Erhitzen.

Krystallwasser enthält der Körper nicht, da eine Wasserbestimmung resultatlos verlief.

Die wässerige Lösung rötet blaues Lakmuspapier stark.

Mit Bromwasser erhitzt, auf Zusatz von Wasser gelber Niederschlag.

In konzentriertem Glycerin auf 254° erhitzt entwich Kohlensäure, auf Zusatz von Wasser fiel ein gelblich weisser Körper vom Schmelzpunkt 233° aus. Analysen des bei 251° schmelzenden Körpers.

I. 0,140 gr Substanz ergaben 0,2441 CO_2 und 0,0355 gr H_2O.

II. 0,1916 gr Substanz ergaben 0,335 gr CO_2 und 0,0465 H_2O.

I. 0,1345 gr Substanz ergaben bei 13,5° und 720 mm Druck 18,4 ccm Stickstoff.

II. 0,1065 gr Substanz ergaben bei 16° und 727 mm Druck 14,8 ccm Stickstoff.

Für die Formel: $C_{11}H_7N_3O_6$

berechnet:	gefunden:	
C 47,6	I 47,56	II 47,48
H 2,5	2,83	2,71
N 15,2	15,27	15,48

Es wurden 12 Analysen ausgeführt, die alle wie die obigen auf die zweibasische Säure minus 1 Mol Wasser stimmten.

Dikaliumsalz der weissen Säure-Schm. 251°.

Lässt man das Ausgangsmaterial einen Tag mit 10% Kalilauge stehen, so erhält man einen Krystallbrei des Dika-

liumsalzes der Säure; schöne gelbe Nadeln, welche im Wasser sehr leicht und merkwürdiger Weise farblos löslich sind. Auf Zusatz von absolutem Alkohol fällt das gefärbte Dikaliumsalz wieder aus.

Giebt mit Natronlauge nur ganz schwache Rotfärbung.

Durch Kohlensäure oder Essigsäure aus seiner Lösung nicht fällbar, jedoch leicht als weisser voluminöser schleimiger Niederschlag durch Salzsäure.

Analyse des Dikaliumsalzes:

berechnet:	gefunden:
Ka 21,02	I 21,3, II 20,9.

Bariumsalz der weissen Säure.

Löst man die Säure in Wasser und versetzt mit Barytwasser, so fällt sofort, oder beim gelinden Erhitzen das in Wasser fast unlösliche Bariumsalz in leichten gelben Krystallen aus.

Analyse des Bariumsalzes:

0,2006 gr der Substanz ergaben 0,1100 $BaSO_4$

berechnet:	gefunden:
Ba 31,83	32,03.

Silbersalz der weissen Säure.

Löst man das Ammoniumsalz in Wasser, und versetzt mit Silbernitrat, so fällt sofort das Silbersalz in weissen Nadeln aus, welche sich leicht an der Luft schwärzen.

Schwer löslich in Wasser.

Analyse des Silbersalzes:

I 0,2029 gr Substanz ergaben 0,0736 gr AgCl
II 0,2405 gr Substanz ergaben 0,0894 „ AgCl

berechnet:	gefunden:
Ag 28,07	I 27,2 II 27,9.

Ammoniumsalz der weissen Säure.

5,0 gr Säure wurden in absolutem Alkohol gelöst, zu dieser Lösung eine alkoholische Ammoniakflüssigkeit hinzugefügt und gelinde erwärmt. Nach einiger Zeit hatten sich derbe weisse Krystalle abgesetzt, welche bei 275° schmolzen. Ausbeute: 4,0 gr. Leicht löslich in Wasser.

Aus dem Ammoniumsalz konnten durch Umsetzung das Silbersalz, Bariumsalz, Kupfersalz gewonnen werden.

Analyse des Ammoniumsalzes für die Formel: $C_{11}H_{10}N_4O_6$

berechnet:	gefunden:	
C 44,9	I 44,77 II	
H 3,4	3,20	
N 19,2	19,43	19,21

Weisse Säure und Phenylhydrazin.

1,3 gr der weissen Säure wurden in absolutem Alkohol gelöst und heiss 10 Tropfen Phenylhydrazin hinzugegeben, nach einer Stunde war nichts ausgefallen, es wurde nochmals zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten schieden sich weisse warzenförmige Nadeln ab. Schmelzpunkt 210° unter Zersetzung. Aus Alkohol umkrystallisiert, schöne weisse Nadeln. Schmelzpunkt 210°. Löslich in Alkohol, Wasser, Eisessig, Natriumcarbonat. Die Verbindung hat stark reduzierende Eigenschaften. Reduziert Fehlingsche Lösung in der Kälte.

Mit Natronlauge gekocht und mit Salzsäure im Überschuss versetzt, erhält man die bei 251° schmelzende Säure.

Der Körper ist kein Hydrazon, denn er giebt die Bülowsche Reaktion nicht, sondern scheint nur ein additionelles Produkt zu sein; wie die Stickstoffbestimmung ergab:

0,0970 gr Substanz ergaben bei 20° und 633,5 mm Druck 16,4 ccm Stickstoff

berechnet:	gefunden:
N 18,2	18,66.

Monoäthylester der weissen Säure.

2,0 gr der weissen Säure wurden in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst, in diese Lösung bis zur Sättigung trocknes Salzsäuregas eingeleitet, und über Nacht stehen gelassen.

Am andern Morgen wurde die Lösung in 500 ccm Wasser, in welchem 50,0 Kochsalz gelöst waren, und welches durch Eis gekühlt war hineingegossen. Sofort schieden sich feine weisse Nadeln ab, welche abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus 80% Alkohol umkrystallisiert wurden. Leichte weisse Nädelchen, welche den Schmelzpunkt 180° zeigten.

In Wasser schwer löslich, leicht in Alkohol. Schwer in Natrumcarbonat, selbst schwer in Natronlauge

0,1052 gr der Substanz ergaben 0,1970 CO_2 und 0,0325 H_2O.

Für die Formel: $C_{13}H_{11}N_3O_6$

berechnet:	gefunden:
C 51,14	51,07
H 3,60	3,42

Titration der Säure mit $^1/_{10}$ Normal Kali.

0,1250 gr der Säure wurden in 100,00 ccm Wasser gelöst.

25 ccm enthielten 0,0312 gr.

25 ccm gebrauchten 2,3 ccm $^1/_{10}$ N. Kali. $2KOH = 277$

$138,5 = 1000$ ccm Normal KOH.

$0,01385 \cdot 2,3 = 0,031555$

Angewandt: 0,0312

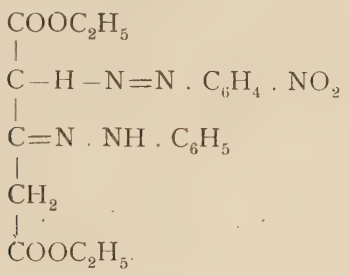
Gefunden: 0,0315

Die Molekulargrösse der Säure wurde nach Eydmann in erstarrendem Phenol bestimmt.

Angewandte Substanz:	Erniedrigung:
0,0835	0,1
0,1600	0,25
0,5110	0,55.

Gefundenes Molekulargewicht:	Berechnetes Molekulargewicht:
251	
256	277
283	

[p-Nitranilin-azo]acetondicarbonsäureesterphenyl-hydrazon.



Konnte nur sehr schwer im analysen-reinen Zustande erhalten werden, da es leicht unter Alkoholabspaltung in die betreffenden Pyrazolone übergeht.

Es entsteht am besten, wenn man die alkoholische Lösung des [p-Nitranilin-azo] acetondicarbonsäureesters mit der alkoholischen Lösung der berechneten Menge Phenylhydrazin ohne weiteren Zusatz eines Kondensationsmittels mischt, und 48 Stunden in der Kälte stehen lässt.

Man erhält derbe rote Krystalle vom Schmelzpunkt 160°.

Das Hydrazon unterscheidet sich von dem ähnlich aussehenden Pyrazolon durch den Schmelzpunkt und dann durch seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure, die rein rot ist, während die des Pyrazolons gelbrot ist.

I 0,0790 gr Substanz ergaben bei 12° und 758 mm Druck 10,75 ccm Stickstoff.

II 0,1040 gr Substanz ergaben bei 10° und 750 mm Druck 14,75 ccm Stickstoff.

I 0,0880 gr Substanz ergaben 0,1840 CO_2 und 0,0410 H_2O.

für die Formel: $C_{21}H_{23}N_5O_6$

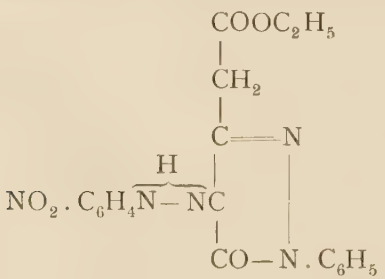
berechnet:	gefunden:	
C 57,13	I 57,02 II	
H 5,21	5,17	
N 15,87	16,01	15,80

Die Untersuchung der Einwirkung des Acetondicarbonsäureesters auf Phenylhydrazin hat ergeben, dass derselbe dabei die Rolle eines carbäthoxylirten Acetessigäthers spielt und sich so verhält, wie die Arbeiten von Knorr über die Einwirkung des Acetessigäthers auf Phenylhydrazin ergeben. Durch Vereinigung der beiden entsteht ein Methylcarbäthoxylirtes Methylphenylpyrazolon. Und zwar entstehen zwei isomere Pyrazolone, je nachdem der Nitranilinazorest im Pyrazolonkern oder ausserhalb desselben steht.

Durch Verseifen der beiden Isomeren und Abspaltung von CO_2 wurde bewiesen, in welchem von den beiden die Nitranilinazogruppe im Pyrazolonkern steckt.

Je nachdem man in alkoholischer oder in essigsaurer Lösung arbeitet, konnte man die Ausbeute je eines der beiden Isomeren vermehren.

1-Phenyl-3-essigester, 4 [p-Nitranilin-azo]-5-pyrazolon.



5,0 gr [p-Nitranilin-azo] acetondicarbonsäureester wurden in Alkohol gelöst, zu dieser Lösung 1,0 Phenylhydrazin in Alkohol hinzugefügt, und so lange am Rückflusskühler ge-

kocht, bis das Pyrazolon ausfiel. Dasselbe fiel gleich in schön roten derben Krystallen aus, und wurde noch heiss abgesaugt. Schmelzpunkt 189°.

Ausbeute 3,5 gr.

Aus der Mutterlauge fiel beim Erkalten noch etwas aus, jedoch gemengt mit dem Isomeren. Unlöslich in Wasser, nicht besonders leicht löslich in Alkohol und Äther, gut dagegen in Eisessig, Benzol, Chloroform, und kann aus den beiden letzteren durch Ligroin wieder krystallinisch abgeschieden werden. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt die Verbindung mit rötlich gelber Farbe auf; Bichromatlösung färbt vorübergehend grün.

Da der Körper, ausserdem in kalter, besser allerdings in warmer, selbst stark verdünnter Natronlauge löslich ist, aus dieser Lösung durch Einleiten von Kohlensäuren wieder abgeschieden werden kann, so darf man folgern, dass im Pyrazolonkern der Wasserstoff der Methingruppe erhalten ist.

I 0,1293 gr Substanz ergaben 0,2730 CO_2 und 0,0543 H_2O.

II 0,1195 gr Substanz ergaben 0,2529 CO_2 und 0,0486 gr H_2O.

III 0,1613 gr Substanz ergaben 0,3380 gr CO_2 und 0,0610 gr H_2O.

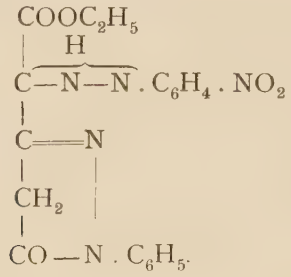
I 0,1371 gr Substanz ergaben bei 17° und 740 mm Druck 21,8 ccm Stickstoff.

II 0,1035 gr Substanz ergaben bei 17° und 742 mm Druck 16,4 ccm Stickstoff.

Für die Formel: $C_{19}H_{17}N_5O_5$

berechnet:	gefunden:		
C 57,72	I 57,58	II 57,71	III 57,45
H 4,30	4,65	4,52	4,13
N 17,62	17,95	17,94.	

1-Phenyl-3-3 essigester [p-Nitranilin-azo] 5-pyrazolon.



5,0 [p-Nitranilin-azo] acetondicarbonsäureester wurden in Eisessig gelöst, und Phenylhydrazin in berechneter Menge in Eisessig hinzugegeben.

Beim Erhitzen auf dem Wasserbade fiel ein gelbroter Krystallbrei aus; der aber mehr von dem gelben als von dem roten Körper enthielt.

Da die beiden Körper in allen Lösungsmitteln gleich gut löslich waren, und aus denselben zur gleichen Zeit krystallisierten, so wurden sie mechanisch getrennt, indem man in Alkohol aufschlemmte, der rote als der spezifisch schwerere setzte sich zu Boden, und der gelbe konnte mit dem Alkohol abgegossen werden.

Der letztere, von Alkohol abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert, ergab schöne gelbe Nadeln, welche den Schmelzpunkt 224° unter Zersetzung zeigten.

Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

Leicht löslich in Eisessig und kalter Natronlauge. In konzentrierter Schwefelsäure mit rotgelber Farbe löslich.

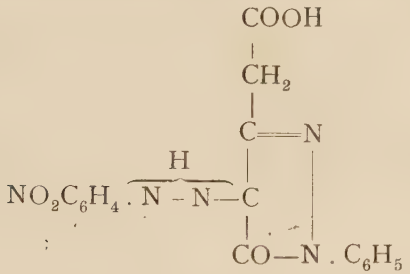
0,1195 gr Substanz ergaben 0,2529 gr CO_2 und 0,0486 gr H_2O.

0,1371 gr Substanz ergaben bei 17° und 740 mm Druck 21,8 ccm Stickstoff.

Für die Formel: $C_{19}H_{17}N_5O_5$

berechnet:	gefunden:
C 57,72	57,71
H 4,30	4,52
N 17,72	17,95.

1-Phenyl-3-essigsäure-4-[p-Nitranilin-azo]-5-pyrazolon.



3,0 gr 1-Phenyl-3-essigester-4-[p-Nitranilin-azo]-5-pyrazolon wurden in Alkohol suspendiert, mit überschüssigem Alkali kurze Zeit gekocht, es ging Alles in Lösung. Nachdem das Alkali durch Zusatz von Salzsäure abgestumpft war, fiel beim langsamen Erkalten die Säure in schönen gelblichroten gezähnten Nadeln aus.

Schmelzpunkt 196° unter Zersetzung. Löslich in Alkohol und heissem Wasser, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform.

I 0,1030 gr Substanz ergaben 0,2090 gr CO_2 und 0,0347 gr H_2O.

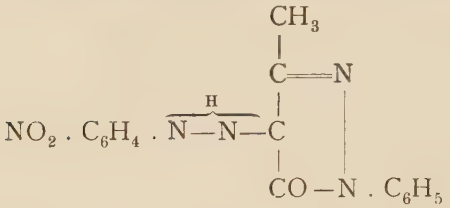
II 0,0873 gr Substanz ergaben 0,1780 gr CO_2 und 0,0289 gr H_2O.

I 0,1076 gr Substanz ergaben bei 17° und 734 mm Druck 18,7 ccm Stickstoff.

Für die Formel: $C_{17}H_{12}N_5O_5$

berechnet:	gefunden:	
E 55,58	I 55,39	II 55,60
H 3,54	3,74	3,67
N 19,07	19,39	

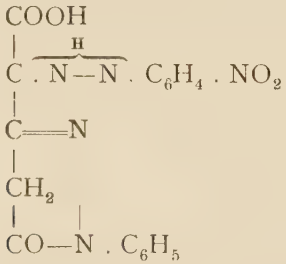
1-Phenyl-3methyl-4-[p-Nitranilin-azo]5-pyrazolon.



Erhitzt man 1-Phenyl-3-essigsäure-4-[p-Nitranilin-azo]-5-pyrazolon über ihren Schmelzpunkt, so geht sie unter Kohlensäureabspaltung in obigen Körper über.

Zur Reinigung wurde derselbe in Alkali aufgenommen, durch Einleiten von Kohlensäure wieder abgeschieden und aus Eisessig umkrystallisiert durch Schmelzpunkt 199,5 und Reaktionen wurde er mit dem Pyrazolon aus Acetessigester und Nitrosaminrot (Bülow, Ber. XXXI, 3128) identifiziert.

1-Phenyl-3.3essigsäure-[p-Nitranilinazo]-5-pyrazolon.



Suspendiert man 1-Phenyl-3 . 3essigester-[p-Nitranilin-azo]-5pyrazolon in Alkohol und kocht mit überschüssigem Alkali, so geht alles in Lösung. Versetzt man nun mit überschüssiger Salzsäure, so fällt ein gelblich grüner Niederschlag aus, der aus Eisessig umkrystallisiert rein grüne Prismen darstellte. Schmelzpunkt 205° unter Zersetzung.

Löslich in Alkohol, Eisessig, leicht in Natriumcarbonat und selbst in höchst verdünnter Natronlauge. Von konzen-

trierter Schwefelsäure mit gelber Farbe gelöst, wurde die Lösung auf Zusatz von Kaliumbichromat rotbraun.

0,1077 gr Substanz ergaben bei 20° und 734 mm Druck 19 ccm Stickstoff.

Für die Formel: $C_{17}H_{12}N_5O_5$

berechnet:	gefunden:
N 19,07	N 19,38.

[p-Nitranilinazo]acetondicarbonsäureesteroxim.

3,0 [p-Nitranilinazo]acetondicarbonsäureester werden in 50 ccm 96% Alkohol gelöst, zur etwas abgekühlten Lösung 0,6 gr salzsaures Hydroxylamin in wenig Wasser hinzugefügt.

Nach ½ Stunde scheidet sich das Oxim in langen, feinen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 160° ab.

Aus Alkohol ohne lange Erhitzung umkrystallisiert, da es sonst leicht in das weiter unten beschriebene Isoxazolon übergeht, schmolz die Verbindung jetzt bei 161° unter Zersetzung.

Der neue Körper ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther, gut löslich in siedendem Eisessig, aus dem er beim Erkalten sich wieder ziemlich vollständig abscheidet. In Alkalien mit schwach gelber Farbe löslich, wird durch Säuren nicht wieder abgeschieden.

Von konzentrierter Schwefelsäure wird das Oxim mit gelber Farbe aufgenommen, Kaliumbichromatlösung ändert die Farbe nicht.

I. 0,1265 gr der Substanz ergaben bei 20° und 741 mm Druck 17,2 ccm Stickstoff.
I. 0,0908 gr Substanz ergaben 0,1630 gr CO_2 und 0,0410 gr H_2O.
II. 0,0945 gr Substanz bei 23,5° 733 mm 13,4 ccm N.

Für die Formel: $C_{15}H_{18}O_7N_4$

berechnet:	gefunden:	
C 49,18	I 48,95	II
H 4,91	5,01	
N 15,3	15,15	15,33.

[p-Nitranilinazo]acetondicarbonsäureesterisoxazolon.

5,0 gr [p-Nitranilinazo] acetondicarbonsäureester werden in 50 ccm Alkohol gelöst und in der Siedehitze 0,6 gr salzsaures Hydroxylamin in wenig Wasser gelöst hinzugefügt. Dann lässt man 1—2 Stunden am Rückflusskühler kochen, wobei sich das Isoxazolon in sternförmigen gelben Nadeln abscheidet.

Aus Alkohol umkrystallisiert erhält man schöne, flimmernde Nadeln vom Schmelzpunkt 162—63°.

Ausbeute: 2,0 gr.

Die neue Verbindung ist wenig löslich in Wasser, löslich in Benzol, Aceton, Eisessig. In Alkalien mit rotgelber Farbe löslich, wird durch Essigsäure nicht wieder ausgefällt, wohl aber durch Salzsäure.

Das Isoxazolon wird von konzentrierter Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe aufgenommen.

Für die Formel: $C_{13}H_{12}N_4O_6$

berechnet:	gefunden:
N 17,50	17,45

Erhitzt man [p-Nitranilinazo-]acetondicarbonsäureester mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat 3—4 Stunden am Rückflusskühler, so erhält man beim Abkühlen in Eis ein rotbraunes Öl, welches in Alkohol gelöst, daraus in schönen, rötlich gelben Nadeln auskrystallisierte Schmelzpunkt 80—81°. In heissem Wasser ist der neue Körper farblos löslich, ebenso in kaltem Benzol und Ligroin. In Alkalien selbst beim Er-

hitzen farblos löslich, und wird durch Säuren nicht wieder ausgefällt.

Die Verbindung wurde von konzentrierter Schwefelsäure vollständig farblos aufgenommen, die Lösung durch Bichromatzusatz nicht verändert.

Einige Verbrennungen ergaben die Zahlen:

C = 51,06 H = 4,92 N = 17,09 und 17,27

jedoch konnte hierfür keine Formel gefunden werden.

Kondensationsprodukt von [p-Nitranilin-azo]acetondicarbonsäureester mit Semicarbazid.

6,0 [p-Nitranilin-azo]acetondicarbonsäureester und 2,0 Semicarbazidchlorhydrat werden in 300 ccm Alkohol von 96%, dem 40 ccm Wasser zugesetzt worden waren, gelöst, und die Lösung 2 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Während des Erhitzens scheiden sich gelbe Kryställchen ab. Filtriert man ab, und kocht die Mutterlauge nochmals unter Rückfluss, so kann man eine zweite Portion des Kombinationsproduktes erhalten. Gesamtausbeute an reiner Substanz 7,0.

Der Schmelzpunkt der gelben Verbindung liegt bei 214—15°.

Sie ist schwer löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Essigäther; unlöslich in Ligroin. Leicht löslich in Aceton und siedendem Eisessig; aus letzterem wird die Verbindung am besten umkrystallisiert.

In konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich, Bichromatzusatz ändert nach zeisiggrün hin.

I. 0,0975 gr Substanz ergaben 0,1655 gr CO_2 und 0.0345 gr H_2O.

II. 0,0530 gr Substanz ergaben 0,0900 gr CO_2 und 0,0190 gr H_2O.

I. 0,0907 gr Substanz ergaben bei 18° und 743 mm Druck 19,5 ccm Stickstoff.

Für die Formel: $C_{14}H_{14}N_6O_6$

berechnet:	gefunden:	
C 46,40	I 46,28	II 46,31
H 3,86	3,93	3,98
N 23,20	23,13	

Einwirkung von Ammoniak auf [p-Nitranilin-azo]acetondicarbonsäureester.

5,0 gr [p-Nitranilin-azo] acetondicarbonsäureester werden in 50 ccm absolutem Alkohol gelöst; fügt man 50 ccm konzentrierten Ammoniaks hinzu, so nimmt die Flüssigkeit sofort eine rotbraune Farbe an. Nach 2—3 Stunden beginnt die Abscheidung eines roten Körpers. Man lässt einen Tag stehen und saugt dann ab. Schmelzpunkt 265—70°. Die neue Verbindung ist leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, ebenfalls in Alkalien. Unlöslich in Benzol, Ligroin, Aceton und Chloroform. Aus ihren Lösungen durch Säuren als gelber Körper leicht ausfällbar. Der rote Körper mit Alkalien gekocht spaltet Ammoniak ab.

Aus Alkohol und Wasser krystallisiert die Verbindung in feinen, rötlich gelben Nadeln.

In konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich.

Die Verbrennungen ergaben die atomistische Formel:

$$C_{11}H_8N_4O_5$$

Für die Formel: $C_{11}H_8N_4O_5$

berechnet:	gefunden:	
C 47,8	I 47,98	II 47,37
H 2,9	2,87	2,85
N 20,3	20.35	20,4

Condensationsprodukt von [p-Nitranilin-azo] acetondicarbonsäureester und NH_3 mit Phenylhydrazin.

Löst man das Kondensationsprodukt in Eisessig und fügt die berechnete Menge Phenylhydrazin hinzu, so fällt während des Erhitzens ein schön krystallinischer brauner Körper aus, die Ausscheidung vermehrt sich noch beim Erkalten. Schmelzpunkt 175°. Die neue Verbindung ist schwer löslich in Eisessig, Alkohol, Aceton. Unlöslich in Benzol, Ligroin, Äther. Löslich in Natronlauge.

Eine Stickstoffbestimmung stimmte auf das Hydrazon

Für die Formel: $C_{17}H_{14}N_6O_4$

berechnet:	gefunden:
N 22,9	22,65

Zweites Kondensationsprodukt von [p-Nitranilin-azo] acetondicarbonsäureester mit Ammoniak.

Das Filtrat von dem ersten Kondensationsprodukt von [p-Nitranilin-azo] acetondicarbonsäureester und Ammoniak, welches rotbraun war, wurde mit Salzsäure versetzt.

Es fiel ein gelblich weisser Körper aus, welcher den Schmelzpunkt 290—300° zeigte.

Löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig. Unlöslich in Benzol und Ligroin.

Aus Alkohol mehreremale umkrystallisiert erhielt man schöne weisse Nadeln. Schmelzpunkt 296°.

Verbrennungen ergaben folgende Zahlen:

C = 46,75 H = 2,85 N = 21,58.

Ich behalte mir vor, über die Konstitution der Ammoniakderivate demnächst genaueres mitzuteilen.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf [p-Nitranilin-azo] acetondicarbonsäureester.

5,0 [p-Nitranilin-azo] acetondicarbonsäureester werden mit 30 ccm Essigsäureanhydrid 2 Stunden am Rückflusskühler erhitzt; dann vorsichtig mit Wasser versetzt, es fällt ein gelblich weisser Körper aus.

Derselbe wurde in Alkohol gelöst, es krystallisierte zuerst ein Körper vom Schmelzpunkt 180° aus; die zweite Krystallisation seigte den Schmelzpunkt 141°.

Beide Körper bestanden aus weissen Nadeln und waren in Schwefelsäure farblos löslich.

Lässt man die beiden Verbindungen mit Natronlauge stehen, so nimmt die Lösung allmählich eine rote Farbe an, und beim Übersättigen mit Salzsäure erhält man die bei 251° schmelzende Säure, welche aus dem Ausgangsmaterial durch Verseifen mit Natronlauge erhalten war.

Wie schon in der Einleitung gesagt ist, stimmt die bei 180° schmelzende Verbindung mit dem Ester der 1 [Nitrobenzol] 4—6 diketotetrahydro-orthodiazin-3-carbonsäure überein.

Der bei 141° schmelzende Körper ist noch nicht genauer untersucht.

Auch über diese Körper soll später ausführlicher berichtet werden.